

На правах рукописи



ЗЕЛЕНОВСКИЙ Павел Сергеевич

**ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРО- И НАНОДОМЕННЫХ СТРУКТУР  
В МОНОКРИСТАЛЛАХ НИОБАТА ЛИТИЯ МЕТОДОМ  
СКАНИРУЮЩЕЙ ЛАЗЕРНОЙ КОНФОКАЛЬНОЙ МИКРОСКОПИИ  
КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ**

01.04.07 – физика конденсированного состояния

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Екатеринбург – 2010

Работа выполнена на кафедре компьютерной физики и в лаборатории сегнетоэлектриков отдела оптоэлектроники и полупроводниковой техники НИИ физики и прикладной математики ГОУ ВПО “Уральский государственный университет им. А.М. Горького” совместно с лабораторией оптических и фотонных материалов и систем Университета им. Поля Верлена, г. Мец, Франция.

|                         |   |
|-------------------------|---|
| Научные руководители –  | доктор физико-математических наук,<br>профессор Шур Владимир Яковлевич      |
|                         | доктор физико-математических наук,<br>профессор Бурсон Патрис               |
| Официальные оппоненты – | доктор физико-математических наук,<br>профессор Кащенко Михаил Петрович     |
|                         | доктор физико-математических наук,<br>профессор Втюрин Александр Николаевич |
| Ведущая организация –   | Институт автоматики и электрометрии<br>СО РАН, г. Новосибирск               |

Защита состоится 11 ноября 2010 г. в 15 часов на заседании диссертационного совета Д 212.286.01 по защите докторских и кандидатских диссертаций при ГОУ ВПО “Уральский государственный университет им. А.М. Горького” (620000, г. Екатеринбург, пр. Ленина 51, комн. 248).

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ГОУ ВПО «Уральский государственный университет им. А.М. Горького».

Автореферат разослан «        » октября 2010 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
доктор физ.-мат. наук



Н.В. Кудреватых

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** В настоящее время изучение кинетики структурных фазовых переходов является одним из наиболее важных направлений физики твердого тела. Особый интерес представляют сегнетоэлектрические кристаллы, обладающие спонтанной поляризацией, направление которой можно изменять воздействием электрического поля. Процесс переключения поляризации, происходящий за счет образования и роста индуцированных полем доменов, может быть рассмотрен как аналог фазового превращения при фазовом переходе первого рода.

Запаздывание экранирования деполяризующих полей, создаваемых связанными зарядами (диполями), играет важную роль при эволюции доменной структуры сегнетоэлектриков. Неполное экранирование приводит к существенному изменению механизмов движения доменных стенок и формы растущих доменов, а при полностью неэффективном экранировании качественно изменяется кинетика доменов и преобладает одномерный анизотропный самоорганизованный рост цепей нанодоменов [1]. Изучение влияния процессов экранирования на эволюцию доменной структуры представляет собой важную фундаментальную проблему физики сегнетоэлектриков. В качестве модельного объекта для таких исследований может использоваться одноосный сегнетоэлектрик ниобат лития  $\text{LiNbO}_3$ , обладающий сравнительно простой и наблюдаемой оптическими методами доменной структурой. Для экспериментального исследования нанодоменов необходимы методы визуализации с высоким пространственным разрешением.

Интерес к практическому применению ниобата лития сильно возрос в последнее время в связи с развитием доменной инженерии, которая занимается разработкой методов создания стабильных регулярных доменных структур в важных для практического применения сегнетоэлектрических монокристаллах. Одной из наиболее важных задач доменной инженерии является создание фотонных кристаллов – нелинейно-оптических материалов с прецизионной периодической доменной структурой, – для построения эффективных преобразователей частоты когерентного излучения. Приложение электрического поля остается наиболее популярным и надежным методом доменной инженерии, который позволяет создавать объемные периодические структуры с микронными периодами. Однако для некоторых приложений требуются фотонные кристаллы с доменными структурами субмикронных периодов.

Монокристаллы семейства ниобата лития успешно используются и в устройствах памяти, где создание нанодоменов позволило получить рекордную плотность записи информации более 10 Тбит/кв. дюйм [2].

Оптическая микроскопия занимает особое место среди многочисленных экспериментальных методов визуализации сегнетоэлектрических доменов. Несмотря на скромное по сравнению с зондовыми методами пространственное разрешение, ограниченное дифракционным пределом, оптические методы обладают рядом очевидных достоинств. Они универсальны, сравнительно просты в реализации и не повреждают исследуемые сегнетоэлектрики. Недавно была продемонстрирована возможность увеличения разрешения и преодоления дифракционного предела при использовании конфокальной микроскопии.

Таким образом, исследования нанодоменов с использованием новых методов их визуализации, направленные на управление параметрами нанодоменных структур, имеют важное фундаментальное и прикладное значение.

**Целью работы** является экспериментальное и теоретическое исследование микро- и нанодоменных структур в монокристаллах семейства ниобата лития, а также пространственного распределения электрических полей вблизи доменных стенок методом сканирующей лазерной конфокальной микроскопии комбинационного рассеяния света.

Для реализации поставленной цели были сформулированы следующие основные задачи:

1. Исследовать изменения спектров комбинационного рассеяния вблизи заряженных и незаряженных доменных стенок.
2. Исследовать пространственное распределение и релаксацию внутренних электрических полей.
3. Исследовать влияние пьезоэлектрического поля на спектры комбинационного рассеяния.
4. Рассчитать методами компьютерного моделирования изменения спектра колебаний кристаллической решетки под действием электрического поля.

#### **Объекты исследования.**

Микро- и нанодоменные структуры исследовались в монокристаллах стехиометрического, конгруэнтного и легированного  $\text{MgO}$  ниобата лития. Эти материалы наиболее популярны для нелинейно-оптических и акустических применений. Развитие методов создания стабильных регулярных доменных структур с микронными и субмикронными периодами исключительно важно для преобразования длины волны лазерного излучения с использованием эффекта квазифазового синхронизма. Получение субмикронных периодов является принципиальным достижением, которое откроет качественно новые возможности при создании фотонных кристаллов.

#### **Научная новизна** работы заключается в следующем:

- Впервые на примере монокристаллов семейства ниобата лития обнаружено аномально сильное изменение величин смещения частоты и полуширины спектральных линий комбинационного рассеяния вблизи заряженных сегнетоэлектрических доменных стенок.
- Показано, что сканирующая лазерная конфокальная микроскопия комбинационного рассеяния может быть использована для визуализации микро- и нанодоменных структур как на поверхности, так и в объеме монокристаллов семейства ниобата лития.
- Впервые обнаружен эффект смещения частот линий комбинационного рассеяния под действием пьезоэлектрического поля и изучена релаксация эффекта.
- Предложена модель для объяснения наблюдаемых изменений спектра комбинационного рассеяния за счет пространственно неоднородного распределения электрического поля вблизи доменной стенки.

- Методами компьютерного моделирования рассчитаны изменения частот колебательных мод монокристаллов ниобата лития под действием электрического поля. Полученные результаты качественно согласуются с экспериментом.

### **Практическая значимость.**

Визуализация микро- и нанодоменов в объеме монокристаллов ниобата лития с помощью сканирующей лазерной конфокальной микроскопии комбинационного рассеяния открывает широкие возможности для неразрушающего контроля геометрических параметров периодических доменных структур и изучения формирования микро- и нанодоменных структур.

Измерение пространственного распределения электрических полей вблизи доменных стенок позволяет получать важную информацию о взаимодействии нанодоменов. Полученные результаты представляют значительный интерес для развития методов нанодоменной инженерии, направленных на создание субмикронных периодических доменных структур для устройств нелинейной оптики.

**Достоверность полученных результатов** обеспечивается применением современного и надежного аттестованного оборудования для измерения спектров комбинационного рассеяния, надежной статистикой проведенных экспериментов, применением современных и независимых методов обработки данных, согласием с экспериментальными результатами других авторов и непротиворечивостью известным физическим моделям. Достоверность проведенных расчетов подтверждается использованием современного программного обеспечения, обоснованностью принятых допущений, точностью математических методов решения, выкладок и расчетов, согласованностью с имеющимися экспериментальными данными и результатами расчетов других авторов, выполненных другими методами.

### **Основные положения и результаты, выносимые на защиту:**

1. Аномально сильное изменение параметров некоторых спектральных линий комбинационного рассеяния вблизи заряженных доменных стенок в монокристаллах семейства ниобата лития.
2. Модель для объяснения изменений параметров линий комбинационного рассеяния вблизи доменных стенок за счет пространственно неоднородного распределения электрического поля.
3. Изменение и релаксация частот линий комбинационного рассеяния под действием пирозлектрического поля в монокристаллах семейства ниобата лития.
4. Изменения частот колебательных мод монокристаллов ниобата лития при воздействии электрического поля, полученные методами компьютерного моделирования.
5. Оригинальный метод визуализации микро- и нанодоменных структур как на поверхности, так и в объеме монокристаллов семейства ниобата лития с использованием сканирующей лазерной конфокальной микроскопии комбинационного рассеяния.

**Апробация работы.** Основные результаты были представлены на 17 российских и международных конференциях и симпозиумах: 11ом Международном Симпозиуме “Нанозифика и нанозлектроника” (10-14.03.2007, Нижний Новгород), 19th International Symposium on Integrated Ferroelectrics (8-12.05.2007, Bordeaux, France), International Conference "Fundamentals of Laser assisted Micro- and Nanotechnologies" (25-28.06.2007, Санкт-Петербург), 2nd International Symposium “Micro- and Nano-scale Domain Structuring in Ferroelectrics” (22-27.08.2007, Екатеринбург), 11th European Meeting on Ferroelectricity (3-7.09.2007, Bled, Slovenia), 6ой Всероссийской школе-конференции "Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении (индустрия наносистем и материалы)" (14-20.10.2007, Воронеж), XVIII Всероссийской конференции по физике сегнетоэлектриков (12-14.06.2008, Санкт-Петербург), Mini-Symposium on Periodically-Modulated and Artificially Hetero-Structured Electrooptic Devices, (18-21.05.2009, Grasmere, Cumbria, UK), Journées du Groupe Français de Spectroscopie Vibrationnelle (3-5.06.2009, Metz, France), Journées Annuelles de la Société Française de Métallurgie et de Matériaux (17-19.06.2009, Rennes, France), 19th International Traveling Summer Schools on Microwaves and Lightwaves (4-10.07.2009, Rome, Italy), 3rd International Symposium “Micro- and Nano-scale Domain Structuring in Ferroelectrics” (13-18.09.2009, Ekaterinburg), 6th International Seminar on Ferroelasticity Physics (22-25.09.2009, Voronezh), 7ой Всероссийской школе-конференции "Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении (индустрия наносистем и материалы)" (28.09-2.10.2009, Воронеж), 7ой Курчатовской молодёжной научной школе (10-12.11.2009, Москва), 10th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity (20-24.06.2010, Yokohama, Japan), 19th International Symposium on the Applications of Ferroelectrics (9-12.08.2010, Edinburgh, UK).

**Публикации и личный вклад автора.** Основные результаты исследований опубликованы в 35 печатных работах, из них 8 статей во всероссийских и зарубежных реферируемых печатных изданиях и 27 тезисов российских и международных конференций. Диссертационная работа выполнена в лаборатории сегнетоэлектриков отдела оптоэлектроники и полупроводниковой техники НИИ ФПМ Уральского государственного университета им. А.М. Горького в рамках исследований, проводимых при частичной поддержке грантов РФФИ (гр. 10-02-96042-рурал-а, гр. 10-02-00627-а), Федерального Агентства по образованию, ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России 2009 – 2013» (гос. контракты П870 и П2127), Федерального Агентства по науке и инновациям (гос. контракты №. 02.74011.0171 и 02.552.11.7069), а также в лаборатории фотонных и оптических материалов и систем университета им. Поля Верлена и Высшей школы электричества в городе Мец, Франция, в рамках проекта ARCUS, инициированного совместно Министерством иностранных дел Франции, Национальным Центром Научных исследований Франции (CNRS) и Региональным Советом Лотарингии.

Все основные результаты работы были получены лично автором или при его активном участии. Выбор направления исследований, обсуждение результатов и

формулировка задач проводились совместно с научными руководителями профессорами В.Я. Шуром и П. Бурсоном, а также с соруководителем профессором М. Фонтаной. Эксперименты по измерению спектров комбинационного рассеяния ниобата лития проводились автором лично и с участием М.С. Небогатикова и С. Маргерона. Создание периодических доменных структур проводилось совместно с И.С. Батуриным. Облучение импульсным лазером проводилось совместно с Д.К. Кузнецовым. Исследование поверхностных доменных структур с помощью сканирующей зондовой микроскопии проводилось совместно с Е.И. Шишкиным и Е.В. Николаевой. Компьютерное моделирование спектров комбинационного рассеяния проводилось совместно с А.В. Постниковым.

**Структура и объем диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения и списка цитируемой литературы. Общий объем работы составляет 170 страниц, включая 60 рисунков, список условных обозначений и библиографию из 191 наименования.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы основные цели и задачи работы, определен объект исследований, показаны научная новизна и практическая значимость полученных результатов. Кратко изложены основные научные положения, выносимые на защиту. Приведены сведения об апробации работы, личном вкладе автора, структуре и объеме диссертации.

**Первая глава** является обзорной. В ней изложены основные свойства сегнетоэлектриков, описаны основные физические свойства монокристаллов семейства ниобата лития  $\text{LiNbO}_3$  (LN). Приведен обзор современных представлений об эволюции доменной структуры в электрическом поле, а также методов исследования процессов переключения поляризации. Особое внимание уделено влиянию эффектов экранирования деполяризующего поля. Представлены результаты экспериментальных и теоретических исследований Комбинационного Рассеяния (КР) в LN.

Принято считать, что эволюция доменной структуры при переключении поляризации происходит за счет зародышеобразования, движущей силой которого является макроскопическое электрическое поле, усредненное по объему зародыша  $E_s$  [1]. Это поле является суперпозицией приложенного к кристаллу внешнего поля  $E_{ex}$ , деполяризующего поля  $E_{dep}$  и полей внешнего  $E_{scr}$  и объемного  $E_b$  экранирования. Существование собственного поверхностного диэлектрического слоя приводит к тому, что быстрое внешнее экранирование не может полностью скомпенсировать  $E_{dep}$  [3] и в объеме существует остаточное деполяризующее поле  $E_{rd}$ . Медленные процессы объемного экранирования компенсируют  $E_{rd}$  и стабилизируют доменную структуру. Однако и в этом случае вблизи поверхности в области, прилегающей к доменной стенке, остается не полностью скомпенсированное деполяризующее поле.

Установлено, что запаздывание объемного экранирования приводит к отклонению от равновесных условий переключения [4]. Наибольший интерес представляет переключение в сильнонеравновесных условиях (при неэффективном экранировании). При полностью неэффективном экранировании рост доменов происходит только за счет дискретного переключения, представляющего собой эволюцию ансамбля изолированных нанодоменов, упорядоченного благодаря эффекту коррелированного зародышеобразования, а боковое движение доменных стенок полностью подавлено [4].

Для визуализации статической доменной структуры в кристаллах LN обычно предварительно выявляют домены селективным химическим травлением [5,6]. Рельеф травления воспроизводит конфигурацию доменной структуры, поскольку скорость травления полярной поверхности Z+ значительно меньше скорости травления Z-. Полученный рельеф визуализируют методами оптической микроскопии и Сканирующей Зондовой Микроскопии (СЗМ) в Атомно-Силовой Моде (АСМ). Визуализация доменов без травления возможна при помощи оптической микроскопии фазового контраста и СЗМ в режиме Пьезоэлектрической Силовой Микроскопии (ПСМ).

Одним из методов создания сильнонеравновесных условий переключения является импульсный нагрев монокристаллов LN излучением инфракрасного (ИК) или ультрафиолетового (УФ) лазера, что приводит к формированию доменных структур, состоящих из цепей изолированных нанодоменов [7]. Показано, что причиной образования нанодоменных структур является пьезоэлектрическое поле, возникающее при охлаждении кристалла после окончания импульса лазерного излучения [8].

Интерпретация результатов исследования комбинационного рассеяния в LN основывается на представлениях, что кристалл обладает тридцатью фононными модами, которые могут характеризоваться двадцатью неприводимыми представлениями точечной группы симметрии  $C3v$ :  $5A_1$ ,  $5A_2$  и  $10E$ . В экспериментах по КР могут наблюдаться различные комбинации  $4A_1$  и  $9E$  оптических фононов (пред-

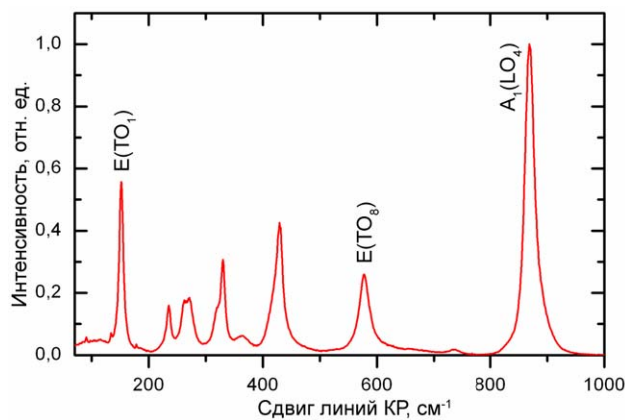


Рис. 1 Спектр КР монокристалла LN в конфигурации  $Z(xx)Z$ . Отмечены исследуемые спектральные линии.

ставление E двукратно вырождено) в зависимости от геометрической конфигурации эксперимента. Положение спектральных линий определяется параметрами кристаллической решетки, изменение которых приводит к смещению линий и изменению их полуширины [9]. Высокая чувствительность колебательных спектров к искажениям кристаллической решетки позволяет использовать



метод КР для измерения пространственного распределения неоднородностей и механических напряжений в сегнетоэлектрических кристаллах.

Из 13 линий, наблюдающихся в спектре КР кристаллов LN в конфигурации  $Z(xx)\underline{Z}$ , низкочастотная линия  $E(TO_1)$  и две высокочастотные линии  $E(TO_8)$  и  $A_1(LO_4)$ , максимумы которых расположены на частотах 152, 580 и 870  $\text{см}^{-1}$ , соответственно (Рис. 1), хорошо разрешены и для определения их параметров не требуется дополнительной математической обработки. Ранее были обнаружены изменения интенсивностей этих линий в кристаллах LN с периодической полосовой доменной структурой вблизи доменных стенок [10]. Известно, что поперечные колебания  $E(TO_1)$  соответствуют противофазному смещению ионов Nb и O в плоскости XY перпендикулярно полярной оси Z, а  $E(TO_8)$  – растяжению и сжатию кислородных октаэдров в этой же плоскости. Продольные колебания  $A_1(LO_4)$  связаны с растяжением и сжатием кислородных октаэдров вдоль полярной оси Z [11,12].

**Вторая глава** является методической и содержит описание методик экспериментов, а также характеристики исследуемых образцов.

Исследования проводились в монокристаллах ниобата лития стехиометрического (SLN) и конгруэнтного состава (CLN), а также легированных 5% MgO (MgO:LN). Исследуемые образцы представляли собой полированные пластины толщиной 0,5 мм, вырезанные перпендикулярно оптической оси.

Периодическая доменная структура в кристаллах CLN и MgO:LN создавалась приложением электрического напряжения между нанесенной на Z+ поверхность структурой полосовых металлических электродов с периодом 6,95 мкм, ориентированных вдоль Y направления, и Z- поверхностью, покрытой сплошным слоем жидкого электролита (раствор LiCl). Доменная структура была выявлена травлением в концентрированной плавиковой кислоте (HF) при комнатной температуре.

Нанодоменные структуры были сформированы в монокристаллах CLN и SLN облучением поверхностей пластин импульсным лазерным излучением в инфракрасном ( $\lambda = 10,6$  мкм, длительность импульса 200 мкс) и ультрафиолетовом ( $\lambda = 266$  нм, длительность импульса 25 нс) диапазонах. Образующиеся структуры состоят из очень узких и длинных нанодоменов («нанодоменных лучей»). Размер облучаемой области (порядка 1 мм) значительно превышает как ширину доменных лучей (200-400 нм по данным СЗМ), так и период возникающей самоподобной структуры (5-10 мкм) [13]. Полученная доменная структура выявлялась при помощи селективного химического травления.

Исследования доменной структуры методом сканирующей лазерной конфокальной микроскопии комбинационного рассеяния (СЛКМ-КР) проводились на спектрометре LabRam 010 (Horiba Jobin-Yvon, Франция) и зондовой нанолaborатории NTEGRA Spectra (НТ-МДТ, Россия). Измерения спектров КР производились при комнатной температуре в конфигурации  $Z(xx)\underline{Z}$ .

LabRam 010 представляет собой интеграцию конфокального микроскопа и спектрометра КР. Стандартным источником лазерного излучения в этой системе является He-Ne лазер  $\lambda = 632,8$  нм мощностью 9 мВт. Кроме того, в систему дополнительно введены аргоновый лазер ( $\lambda = 514,5$  нм, мощность 50 мВт) и инфракрасный диодный лазер ( $\lambda = 785$  нм, мощность 100 мВт). Для фокусировки лазерного луча используется объектив с увеличением  $\times 100$  и числовой апертурой 0,9. При этом поперечное разрешение лишь немногим превышает 1 мкм при использовании ИК лазера (0,8 мкм для  $\lambda = 632,8$  нм, 0,7 мкм для  $\lambda = 514,5$  нм и 1,1 мкм для  $\lambda = 785$  нм). Для разложения рассеянного образцом света использовалась дифракционная решетка 1800 штрих/мм. Спектральное разрешение решетки при использовании лазеров с различными длинами волн составляет  $1,4 \text{ см}^{-1}$  для  $\lambda = 514,5$  нм,  $0,8 \text{ см}^{-1}$  для  $\lambda = 632,8$  нм и  $0,4 \text{ см}^{-1}$  для  $\lambda = 785$  нм. Перемещения образца производились при помощи моторизованного предметного столика с шагом 100 нм.

Зондовая нанолaborатория NTEGRA Spectra состоит из конфокального сканирующего лазерного микроскопа высокого разрешения, оптического спектрометра КР и универсального сканирующего зондового микроскопа. В качестве источников лазерного излучения используются твердотельный лазер ( $\lambda = 473$  нм, мощность 50 мВт) и He-Ne лазер ( $\lambda = 632,8$  нм, мощность 30 мВт). Фокусировка осуществляется при помощи объектива с увеличением  $\times 100$  и числовой апертурой 0,95, установленного в инвертированном микроскопе Olympus. Для получения спектра используется дифракционная решетка с 1800 штрих/мм, обладающая спектральным разрешением  $0,67$  и  $1,2 \text{ см}^{-1}$  для  $\lambda = 632,8$  и  $\lambda = 473$  нм соответственно.

Исследуемые спектральные линии аппроксимировались функцией Лоренца для определения интегральной интенсивности, положения максимума (частота) и полуширины линии в каждой точке. Определялось пространственное распределение указанных параметров при сканировании вдоль линии, в направлении, перпендикулярном доменным стенкам.

**В третьей главе** представлены результаты измерений спектров КР вблизи доменных стенок. Исследовались кристаллы с нейтральными и заряженными доменными стенками. В образцах с нанодоменной структурой, состоящей из несквозных доменов, существуют *заряженные доменные стенки* со связанными зарядами  $\rho = \text{div} P_s$ . Поперечная компонента возникающего вблизи заряженной стенки электрического поля может в несколько раз превышать полярную компоненту.

*Нейтральные доменные стенки*, образующиеся в результате прорастания доменов сквозь образец, исследовались в образцах с периодической доменной структурой. Вблизи таких стенок в объеме отсутствует поле, поскольку на них нет связанных зарядов. Однако наличие естественного поверхностного диэлектрического слоя приводит к существованию вблизи поверхности в окрестностях доменной стенки не полностью скомпенсированного деполяризующего поля [3].

**Нейтральные доменные стенки.** Измерения пространственного распределения параметров линий КР при сканировании периодически поляризованных кристал-

лов CLN без предварительного травления поверхности позволили выявить изменения относительной интегральной интенсивности, частоты и полуширины спектральных линий  $E(\text{TO}_1)$ ,  $E(\text{TO}_8)$  и  $A_1(\text{LO}_4)$  вблизи незаряженных (нейтральных) доменных стенок. Сканирование проводилось вдоль кристаллографического направления  $X$ , поскольку доменные стенки ориентированы вдоль направления  $Y$ .

Типичные относительные изменения интегральной интенсивности спектральных линий  $E(\text{TO}_8)$  и  $A_1(\text{LO}_4)$  при одномерном сканировании поперек незаряженных доменных стенок показаны на Рис. 2 (стрелками указаны направления спонтанной поляризации).

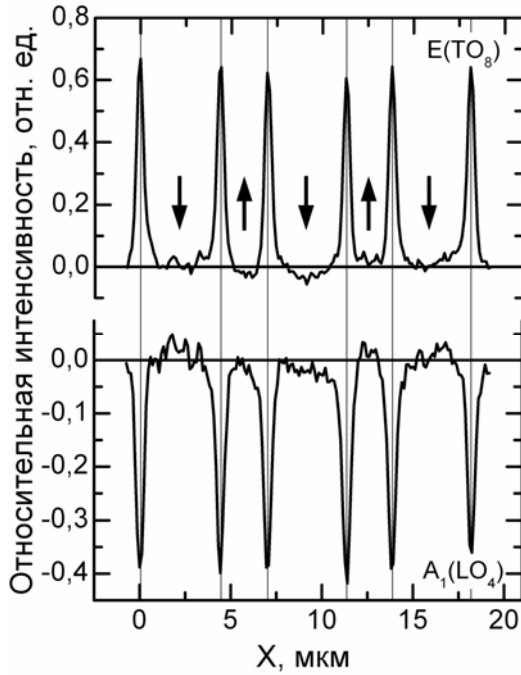


Рис. 2 Изменения относительной интегральной интенсивности линий  $E(\text{TO}_8)$  и  $A_1(\text{LO}_4)$  вблизи незаряженных доменных стенок.

Интегральная интенсивность каждой из исследованных спектральных линий изменяется вблизи доменных стенок. Пространственное распределение интегральной интенсивности линии  $E(\text{TO}_1)$  аналогично  $E(\text{TO}_8)$ , но её относительные изменения выражены значительно слабее.

Следует отметить, что изменения относительной интенсивности линий  $E(\text{TO}_8)$  и  $A_1(\text{LO}_4)$  различаются по знаку. Этот эффект можно отнести за счет различного знака эластооптических коэффициентов  $p_{ijlm}$ , входящих в выражение для производной поляризуемости  $\alpha_{ij}$  по нормальным координатам  $Q^n$  [14]:

$$\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q^n} = \frac{\partial \tilde{\alpha}_{ij}}{\partial Q^n} + \frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial s_{lm}} \frac{ds_{lm}}{dQ^n} = \frac{\partial \tilde{\alpha}_{ij}}{\partial Q^n} + p_{ijlm} \frac{ds_{lm}}{dQ^n}, \quad (1)$$

где  $\tilde{\alpha}_{ij}$  – поляризуемость кристалла в условиях однородных механических напряжений,  $s_{ij}$  – тензор механических напряжений.

Вблизи доменных стенок наблюдаются смещения частот исследуемых линий (Рис. 3). Частота спектральной линии  $A_1(\text{LO}_4)$  практически не изменяется, а смещение спектральной линии  $E(\text{TO}_1)$  в 10 раз слабее, чем смещение линии  $E(\text{TO}_8)$ .

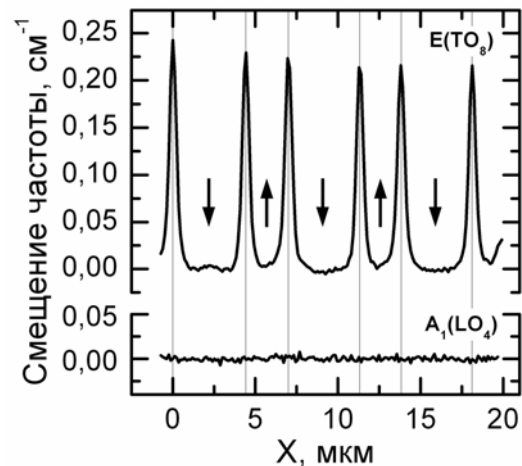


Рис. 3 Смещение частоты линий  $E(\text{TO}_8)$  и  $A_1(\text{LO}_4)$  вблизи незаряженных доменных стенок.

Наблюдаемые смещения частот свидетельствуют об изменении параметров решетки вблизи доменных стенок. Сильные электрические поля, которые существуют в приповерхностном слое, приводят к возникновению механических напряжений посредством обратного пьезоэлектрического эффекта. Эти напряжения, в свою очередь, приводят к изменению параметров решетки и смещению частот соответствующих линий КР. Влияние процессов объемного экранирования проявляется в медленной релаксации изменений спектра. Об экспериментальном измерении медленной релаксации положения спектральных линий после переключения поляризации в CLN сообщалось в [15].

Удалось показать также, что вблизи доменных стенок существенно увеличивается полуширина спектральных линий  $E(\text{TO}_8)$  (Рис. 4). Пространственное распределение увеличения ширины линии  $E(\text{TO}_1)$  аналогично  $E(\text{TO}_8)$ , но её относительные изменения выражены значительно слабее. Уширения линии  $A_1(\text{LO}_4)$  практически не происходит.

Наблюдаемый эффект связан со смещением в электрическом поле частот линий  $E(\text{TO})$ . В наших экспериментах диаметр лазерного пятна на поверхности кристалла захватывает области с различной величиной поля и, следовательно, различным смещением частот. В результате увеличивается измеряемая полуширина линий  $E(\text{TO})$ . Полуширина линии  $A_1(\text{LO}_4)$  не изменяется, поскольку ее частота не смещается.

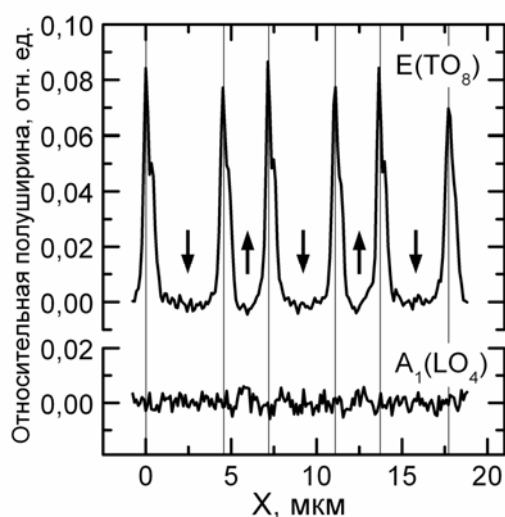


Рис. 4 Изменение ширины спектральных линий  $E(\text{TO}_8)$  и  $A_1(\text{LO}_4)$  вблизи незаряженных доменных стенок в CLN.

Изменения параметров спектральных линий КР вблизи незаряженных доменных стенок в кристаллах  $\text{MgO:LN}$  с периодической доменной структурой на порядок меньше, чем в CLN. Наблюдаемое уменьшение изменений в спектрах КР вызвано повышением эффективности объемного экранирования остаточного электрического поля вблизи доменных стенок, благодаря более высокой проводимости легированных кристаллов.

Исследование образцов после селективного химического травления показало наряду с вышеописанными эффектами возникновение различия интенсивности линий (контраст) между соседними доменами с противоположными направлениями спонтанной поляризации. Эта особенность была обнаружена ранее [16]. Проведенные с помощью СЗМ измерения показали, что значения шероховатости различных доменов различаются в несколько раз. Этот факт позволил отнести обнаруженный «доменный контраст» за счет зависимости интенсивности отраженного света от шероховатости поверхности.

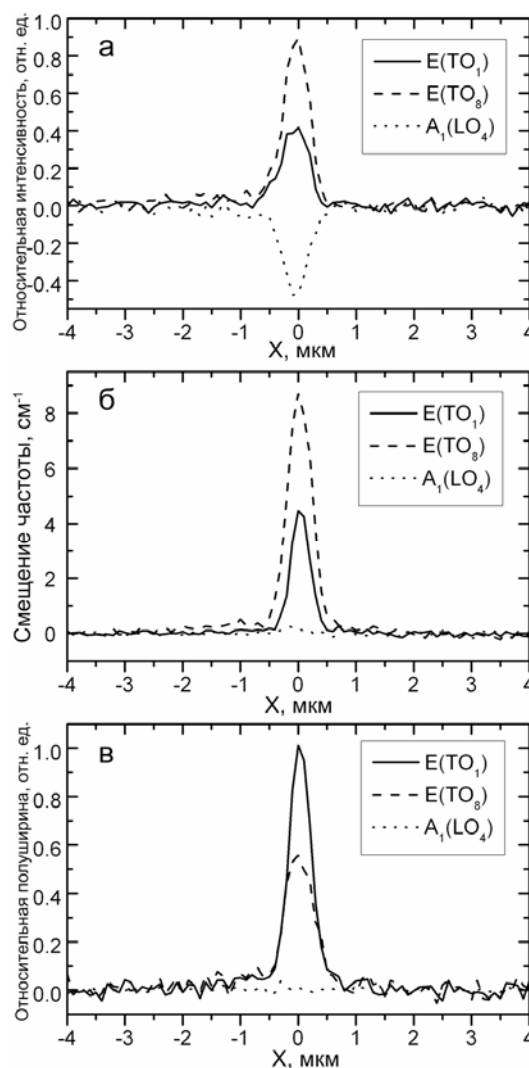
**Заряженные доменные стенки.** В монокристаллах SLN были проведены измерения интегральной интенсивности, частоты и полуширины спектральных линий

$E(\text{TO}_1)$ ,  $E(\text{TO}_8)$  и  $A_1(\text{LO}_4)$  при сканировании поперек нанодоменных лучей, образовавшихся в результате импульсного нагрева поверхности при помощи инфракрасного лазера (Рис. 5). Нанодоменный луч был ориентирован вдоль  $Y$ -направления, а сканирование велось вдоль  $X$ -направления. Следует отметить, что указанные параметры сильно изменялись вблизи доменного луча, причем в полученных пространственных распределениях наблюдался только один пик. Эта особенность обусловлена недостаточным пространственным разрешением метода, что приводит к слиянию пиков, соответствующих стенкам доменного луча, ширина которого менее 300 нм.

Вблизи нанодоменных лучей наблюдалось увеличение интегральной интенсивности линий  $E(\text{TO}_1)$  и  $E(\text{TO}_8)$  и уменьшение для  $A_1(\text{LO}_4)$  (Рис. 5а), вызванное тем же механизмом, что и для нейтральных доменных стенок в CLN с периодической доменной структурой.

Величина наблюдаемых смещений частот линий  $E(\text{TO}_1)$  и  $E(\text{TO}_8)$  в десятки раз превышает аналогичные смещения вблизи незаряженных доменных стенок. Эта особенность вызвана наличием вблизи заряженных доменных стенок, не только полярной  $Z$ -компоненты поля, но и сильной поперечной  $X$ -компоненты, которая оказывает влияние на колебания атомов в плоскости  $XY$  и приводит к сдвигу частоты линий  $E(\text{TO})$ , соответствующих поперечным колебаниям. По-видимому,  $Z$ -компонента поля вблизи нанодоменного луча недостаточно велика для заметного изменения частоты спектральной линии, соответствующей продольным колебаниям  $A_1(\text{LO}_4)$  (Рис. 5б). Естественно, что аномально большое смещение частот линий приводит и к чрезвычайно сильному уширению спектральных линий вблизи заряженных доменных стенок (Рис. 5в). В кристаллах CLN вблизи нанодоменных лучей наблюдаются качественно подобные эффекты.

Исследование нанодоменных лучей, полученных в результате импульсного облучения ультрафиолетовым лазерным излучением, не позволило обнаружить изменений в пространственном распределении параметров линий КР для всех ис-



**Рис. 5** Зависимость параметров спектральных линий  $E(\text{TO}_1)$ ,  $E(\text{TO}_8)$  и  $A_1(\text{LO}_4)$  от расстояния до центра нанодоменного луча, полученного в SLN в результате импульсного облучения инфракрасным лазером.

следуемых спектральных линий. Такую особенность можно объяснить существенным вкладом фотостимулированных носителей заряда в экранирование деполяризующих полей в облученной области поверхности кристалла. Сильное поглощение ультрафиолетового излучения и достаточная величина энергии фотонов приводят к выраженному эффекту фотопроводимости. Эффективное экранирование полей приводит к подавлению изменений параметров спектра КР.

На основании полученных результатов метод СЛКМ-КР был использован для визуализации сегнетоэлектрических микро- и нанодоменов в кристаллах семейства LN на поверхности. Для этого проводилось двумерное сканирование, в течение которого измерялась интегральная интенсивность, а ее пространственное распределение записывалось в двумерный цифровой массив. Все компоненты этого массива, попадающие в определенный интервал значений, могут быть закрашены одинаковым цветом (псевдоцветом), что позволяет представлять цифровую информацию в виде цветного изображения. Пример изображения периодической доменной структуры в CLN приведен на Рис. 6а.

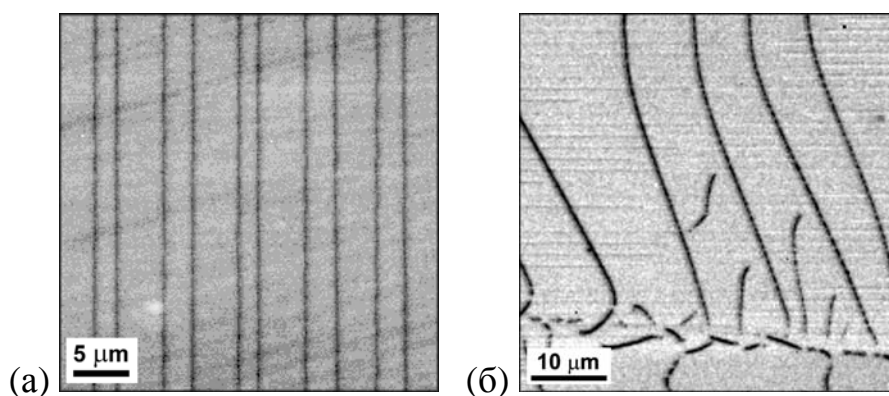


Рис. 6 Изображения (а) периодической доменной структуры и (б) нанодоменной структуры, полученные методом СЛКМ-КР. Пространственное распределение интегральной интенсивности спектральной линии  $A_1(LO_4)$ .

Особый интерес представляет возможность визуализации нанодоменных структур без предварительного травления с помощью метода СЛКМ-КР (Рис. 6б). Следует отметить, что пространственное разрешение метода (около 300 нм) ограничивает возможности определения формы изолированных нанодоменов, однако удастся измерить основные геометрические параметры нанодоменных цепей.

Важно отметить, что использование конфокальной микроскопии не только заметно улучшает пространственное разрешение метода СЛКМ-КР, но и позволяет проводить трехмерное сканирование в прозрачных объектах, а, следовательно, и визуализировать доменные структуры в объеме кристалла. Эта уникальная возможность открывает широкие перспективы для изучения формы доменов и геометрии доменных структур в объеме кристаллов. Следует отметить, что эта исключительно важная информация до настоящего времени не могла быть получена другими известными экспериментальными методами. Примеры полученных изображений нанодоменных структур на различных глубинах в кристалле CLN приведены на Рис. 7.

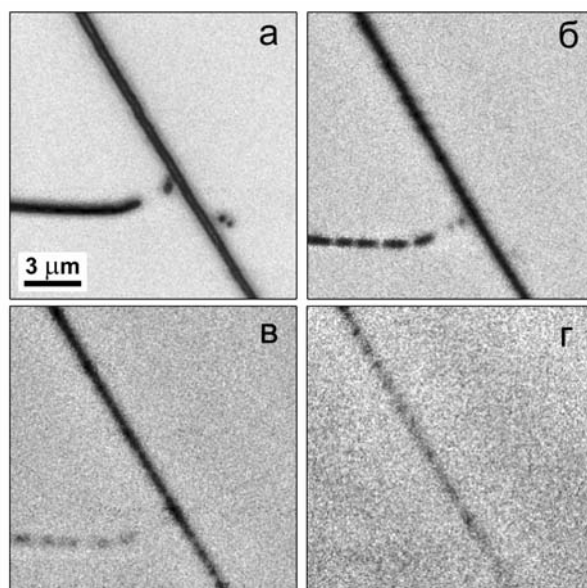


Рис. 7 Изображения нанодоменных структур на различных глубинах:  
(а) 30 мкм, (б) 65 мкм, (в) 80 мкм и (г) 100 мкм.

**Четвертая глава** посвящена экспериментальному исследованию влияния однородного пьезоэлектрического поля на спектры КР монокристаллов семейства LN, а также исследованию пространственного распределения компонент электрического поля вблизи заряженной доменной стенки.

**Релаксация пьезоэлектрического поля.** Для подтверждения предложенной модели, согласно которой наблюдающиеся изменения спектра КР вызваны электрическим полем, целесообразно было провести непосредственные измерения в однородном электрическом поле. Однако приложить внешнее поле необходимой чрезвычайно высокой напряженности экспериментально не удастся, поэтому в работе были проведены исследования воздействия однородного пьезоэлектрического

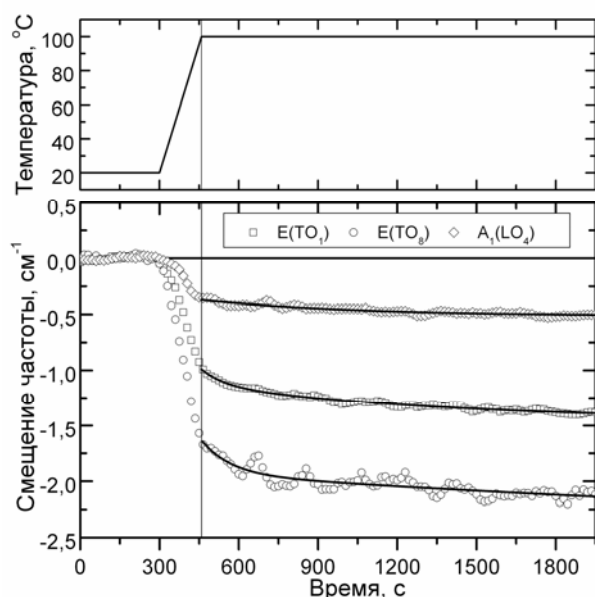


Рис. 8 Смещение частот спектральных линий в результате нагрева кристалла SLN. Экспериментальные точки аппроксимированы зависимостями (2).

поля. Для этого производился однородный нагрев монодоменных пластин LN со свободными полярными поверхностями (без электродов), который приводил к уменьшению величины спонтанной поляризации. В результате уменьшения деполаризующего поля нарушается существующее в равновесном состоянии равенство концентраций связанных и экранирующих зарядов. Возникающее во всем объеме образца однородное пьезоэлектрическое поле уменьшается (релаксирует) со временем за счет уменьшения концентрации избыточных экранирующих зарядов. Низкая объемная проводимость приводила к медленной релаксации поля. Оценки показывают, что при нагреве CLN от комнатной температуры

до 100°C должно возникать пьезоэлектрическое поле напряженностью около  $5 \times 10^7$  В/м.

Изменение частот спектральных линий  $E(TO_1)$ ,  $E(TO_8)$  и  $A_1(LO_4)$  в процессе нагрева кристалла SLN до температуры 100°C и последующего выдерживания при постоянной температуре приведено на Рис. 8. Видно, что изменение частот линий КР наблюдается как при нагреве, так и после его окончания. Наблюдаемое плавное уменьшение частоты всех исследуемых спектральных линий можно отнести за счет релаксации пьезоэлектрического поля, вызванного процессами объемного экранирования.

Изменение частот линий  $\Delta\omega(t)$  при изменении температуры по заданному закону определяется как температурной, так и полевой зависимостью параметров кристаллической ячейки. Уменьшение частот  $\Delta\omega_1(T(t))$  обусловлено расширением кристаллической решетки при нагреве кристалла и не изменяется при постоянной температуре. Увеличение частот  $\Delta\omega_2(E(t))$  под действием пьезоэлектрического поля уменьшается в процессе релаксации при постоянной температуре.

Известно, что экранирование деполяризующих полей в LN представляет собой сложный процесс с участием нескольких конкурирующих механизмов, которые характеризуются существенно различающимися постоянными времени релаксации. Для наиболее быстрых процессов измерены времена релаксации внутренних полей менее секунды [17]. В данном эксперименте невозможно зафиксировать релаксацию поля, связанную с такими быстрыми процессами экранирования, поскольку в течение секунды измеряется всего один спектр КР. Поэтому в данном исследовании измерялись только релаксационные процессы с характерными временами порядка нескольких минут.

Анализ релаксирующей части временной зависимости смещения частоты показал, что релаксация частот спектральных линий может быть описана при помощи биэкспоненциальной функции:

$$\Delta\omega_2 = C_1 \exp\left[-\frac{t}{\tau_1}\right] + C_2 \exp\left[-\frac{t}{\tau_2}\right]. \quad (2)$$

Определенные таким образом постоянные времени релаксации пьезоэлектрического поля приведены в Таблице 1. Наряду с достаточно быстрым процессом экранирования деполяризующего (пьезоэлектрического) поля с характерным временем порядка минуты, в кристаллах LN происходит и медленный процесс. Меньшая величина изменения частоты спектральной линии  $A_1(LO_4)$  позволяет определить только вклад медленного процесса релаксации.

Таблица 1. Характерные времена релаксации частот спектральных линий  $E(TO_1)$  и  $E(TO_8)$ .

|             | $\tau_1, \text{с}$ | $\tau_2, \text{с}$ |
|-------------|--------------------|--------------------|
| $E(TO_1)$   | 40                 | 570                |
| $E(TO_8)$   | 90                 | 600                |
| $A_1(LO_4)$ | -                  | 650                |



Аналогичные измерения, проведенные в кристаллах CLN и MgO:LN, не позволили выявить заметных эффектов релаксации. Этот факт обусловлен ускорением процессов объемного экранирования за счет сравнительно высокой концентрации структурных дефектов в CLN и высокой объемной проводимости в MgO:LN.

**Пространственное распределение электрического поля.** Для объяснения особенностей влияния электрического поля вблизи заряженных доменных стенок методом изображений было рассчитано распределение компонент электрического поля вблизи нанодоменного луча. Благодаря малой ширине и значительной глубине нанодоменного луча создаваемое им электрическое поле аналогично полю бесконечной заряженной пластины с однородным поверхностным зарядом  $\sigma$ , шириной  $a$  и пренебрежимо малой толщиной. Рассматриваемая пластина была помещена в полубесконечную среду с диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon_1$  вблизи плоской границы с полубесконечным диэлектриком с проницаемостью  $\varepsilon_2$ . Ориентация пластины относительно системы координат показана на Рис. 9.

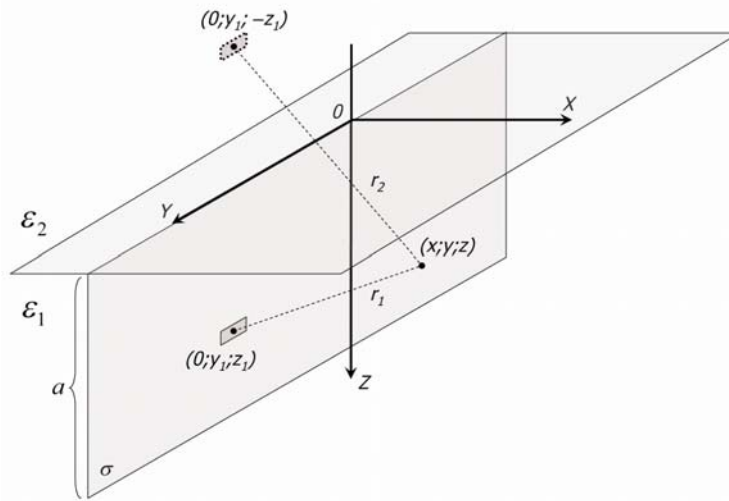


Рис. 9 Схема для задачи о пространственном распределении электрического поля вблизи заряженной пластины.

Продольная  $E_z$  и поперечная  $E_x$  компоненты электрического поля, создаваемого такой пластиной в произвольной точке пространства на поверхности кристалла (при  $z = 0$ ), имеют вид:

$$E_x = \frac{\sigma}{\pi \varepsilon_0} \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} \operatorname{arctg} \left( \frac{a}{x} \right) \approx \frac{\sigma}{\pi \varepsilon_0} \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} \frac{a}{x} \quad (3)$$

$$E_z = -\frac{\sigma}{\pi \varepsilon_0 (\varepsilon_1 + \varepsilon_2)} \ln \left[ \frac{a^2 + x^2}{x^2} \right] \approx -\frac{\sigma}{\pi \varepsilon_0 (\varepsilon_1 + \varepsilon_2)} \left( \frac{a}{x} \right)^2. \quad (4)$$

В связи с неограниченностью размера пластины в направлении Y, компонента  $E_y = 0$ .

Учитывая зеркальную симметрию вдоль направления X, можно предположить, что смещение частоты линий КР вблизи доменной стенки определяется первой степенью компоненты  $E_z$  и второй степенью компоненты  $E_x$ . Измерения

спектров КР вблизи нанодоменных лучей методом СЛКМ-КР показали, что частоты спектральных линий действительно изменяются обратно пропорционально второй степени расстояния до нанодоменного луча в соответствии с формулами (3) и (4) (Рис. 10).

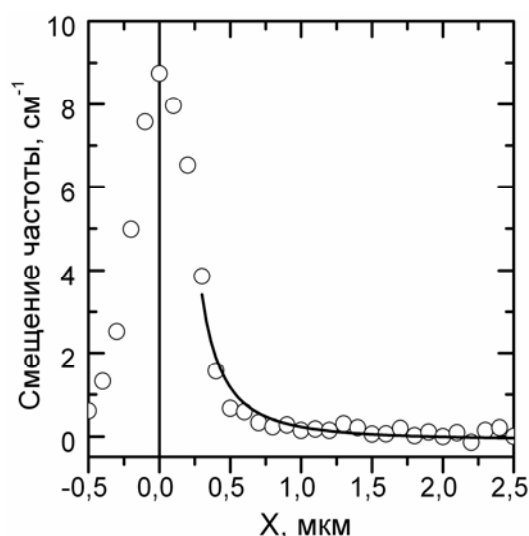


Рис. 10 Экспериментальная зависимость смещения частоты линии E(TO<sub>8</sub>) от расстояния до нанодоменного луча, аппроксимированная формулой (4).

Полученное пространственное распределение электрического поля позволяет объяснить возможность визуализации доменных стенок и нанодоменных лучей, реальная ширина которых существенно меньше, чем диаметр сканирующего светового пятна на поверхности.

**В пятой главе** приводятся результаты компьютерного моделирования влияния электрического поля на спектр колебаний решетки LN. Методом «замороженных» фононов при помощи компьютерной программы SIESTA 2.0.2 [18] проводилось моделирование изменения спектров собственных колебаний ромбоэдрической решетки LN в однородном

электрическом поле. Квантово-механические расчеты в программе проводились в рамках теории функционала плотности (DFT) и обобщенного градиентного приближения (GGA). Поляризация кристаллической решетки вычислялась с использованием подхода геометрических фаз Берри [19].

Вычисление колебательного спектра кристаллов LN производилось в несколько этапов. На первом этапе оптимизировалась кристаллическая решетка, определялись координаты всех атомов в равновесном состоянии. Исходное расположение 10 атомов в ромбоэдрической ячейке было задано на основе данных [12]. По окончании процедуры оптимизации максимальное значение полной силы, действующей на отдельный атом в ячейке, не превышало 0,032157 эВ/Å.

Полученные значения параметров решетки  $a$  и  $c$  оптимизированной структуры с высокой точностью (до единиц процентов) совпадают с результатами экспериментов по рентгеновскому рассеянию и рассеянию нейтронов, а также с результатами первопринципных расчетов, проведенных другими авторами.

На втором этапе в полученной оптимизированной кристаллической ячейке проводилось последовательное смещение атомов вдоль положительных и отрицательных направлений кристаллических осей на величину 0,04 Å и рассчитывались силы, действующие на смещенный атом со стороны всех остальных. Отнесенные к амплитуде смещения, результирующие силовые константы затем использовались для построения динамической матрицы. Одновременно с матрицей силовых констант вычислялись матрицы эффективных борновских зарядов, которые корректируют величину кулоновского взаимодействия между атомами в полярных диэлек-

триках и определяют расщепление частот продольных и поперечных оптических фононных мод (LO-TO splitting).

Следующий этап заключался в определении собственных значений динамической матрицы, соответствующих квадратам частот собственных колебаний кристаллической решетки. Сравнение с экспериментальными данными показало, что погрешность вычислений большинства поперечных (ТО) колебательных мод не превышает 7%, тогда как для продольных (ЛО) колебаний эта погрешность составляет порядка 10%.

Благодаря обратному пьезоэлектрическому эффекту внешнее электрическое поле приводит к возникновению определенных механических напряжений кристаллической решетки, однозначно определяемых тензором напряжений кристалла. Поэтому, проводя оптимизацию исследуемой кристаллической ячейки таким образом, чтобы в ней возникли заданные напряжения, можно создать в ячейке ситуацию, аналогичную той, которая возникает под действием электрического поля, и вычислить изменения частот фононов. В качестве значений компонент тензора напряжений использовались экспериментальные данные [20].

В работе исследовалось влияние продольной  $E_Z$  и поперечной  $E_X$  компонент электрического поля. Диапазон величин исследуемых полей составлял для  $E_X$  от  $4 \times 10^8$  до  $1,4 \times 10^9$  В/м и для  $E_Z$  от  $2 \times 10^9$  до  $1,1 \times 10^{10}$  В/м. Такой выбор полей обусловлен чувствительностью метода оптимизации кристаллической ячейки.

Под действием поля  $E_X$  снимается двукратное вырождение колебательных мод  $E(\text{TO}_1)$  и  $E(\text{TO}_8)$  и возникает разница между частотами компонент колебаний  $E(X)$  и  $E(Y)$  (■ и ● на Рис. 11 соответственно). В области малых полей (до  $10^9$  В/м) частоты обеих компонент колебательной моды  $E(\text{TO}_1)$  непрерывно увеличиваются, при  $10^9$  В/м достигают максимальных значений, а затем начинают уменьшаться (Рис. 11а). Частоты компонент моды  $E(\text{TO}_8)$  испытывают качественно иные изменения. С ростом электрического поля частота компоненты  $E(Y)$  непрерывно возрастает, тогда частота второй компоненты  $E(X)$  уменьшается (Рис. 11б). Поскольку мода  $A_1(\text{LO}_4)$  соответствует колебаниям атомов вдоль полярной оси Z, поле  $E_X$  при небольших величинах (до  $10^9$  В/м) не оказывает на их частоту существенного влияния (Рис. 11в).

Небольшое сжатие кристаллической ячейки, имеющее место под действием поля  $E_Z$ , оказывает влияние как на колебательные моды  $E(\text{TO})$ , так и на  $A_1(\text{LO}_4)$ . Характерным отличием от  $E_X$  является отсутствие заметного расщепления компонент колебательных мод  $E(\text{TO}_8)$  и  $E(\text{TO}_1)$  с учетом 5% погрешности в определении частот (Рис. 12а,б). В то же время происходит монотонное увеличение частоты колебаний  $A_1(\text{LO}_4)$  во всем исследованном диапазоне полей (Рис. 12в).

Отсутствие смещения спектральной линии  $A_1(\text{LO}_4)$  под действием поперечного электрического поля  $E_X$  с напряженностью, не превышающей  $10^9$  В/м, согласу-

ется с экспериментальными данными. При такой величине поля смещение частот  $E(Y)$  компонент колебательных мод  $E(TO_1)$  и  $E(TO_8)$ , наблюдаемых в экспериментах по КР, увеличивается и по величине близко к максимальным значениям смещений, наблюдаемым в экспериментах по сканированию нанодоменных лучей.

Таким образом, результаты компьютерного моделирования подтверждают предложенную модель, согласно которой наблюдающиеся вблизи доменных стенок смещения частот исследованных линий КР вызваны нескомпенсированным поперечным электрическим полем.

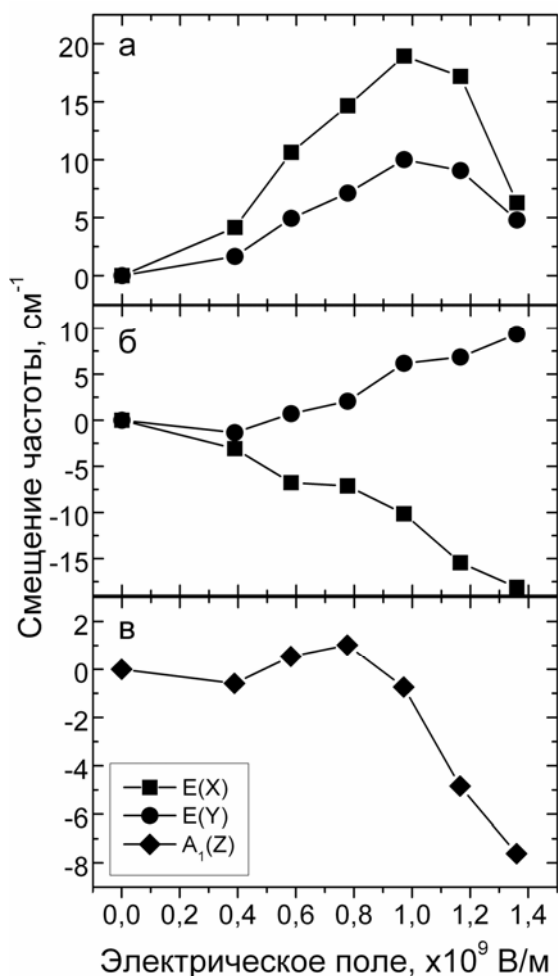


Рис. 11 Смещение частот спектральных линий (а)  $E(TO_1)$ , (б)  $E(TO_8)$  и (в)  $A_1(LO_4)$  в X-ориентированном поле.

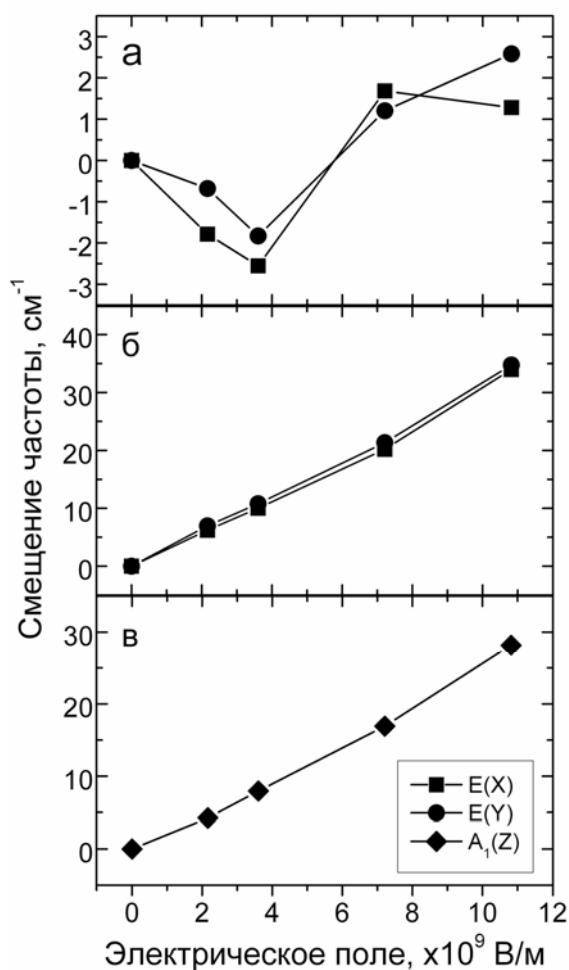


Рис. 12 Смещение частоты спектральных линий (а)  $E(TO_1)$ , (б)  $E(TO_8)$  и (в)  $A_1(LO_4)$  в Z-ориентированном поле.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ РАБОТЫ

В результате проведенного экспериментального и методами компьютерного моделирования исследования микро- и нанодоменной структуры в монокристаллах семейства ниобата лития с использованием сканирующей лазерной конфокальной микроскопии комбинационного рассеяния были получены следующие основные результаты

1. Впервые на примере монокристаллов семейства ниобата лития обнаружено аномально сильное изменение величин смещения частоты и полуширины спектральных линий комбинационного рассеяния вблизи заряженных сегнетоэлектрических доменных стенок.
2. Показано, что сканирующая лазерная конфокальная микроскопия комбинационного рассеяния может быть использована для визуализации микро- и нанодоменных структур как на поверхности, так и в объеме монокристаллов семейства ниобата лития.
3. Предложена оригинальная модель для объяснения наблюдаемых изменений спектра комбинационного рассеяния за счет пространственно неоднородного электрического поля вблизи доменной стенки.
4. Впервые обнаружен эффект смещения частот линий комбинационного рассеяния под действием пьезоэлектрического поля и из измерений релаксации эффекта определены постоянные времени процессов объемного экранирования деполяризующего поля.
5. Получены аналитические выражения для пространственного распределения компонент электрического поля, создаваемого в кристалле заряженной доменной стенкой. Экспериментальные данные подтверждают справедливость найденных выражений.
6. Методами компьютерного моделирования произведен расчет изменения частот колебательных мод монокристаллов семейства ниобата лития при воздействии электрического поля, результаты которого качественно согласуются с экспериментом.

## ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Shur V.Ya., Fast polarization reversal process: evolution of ferroelectric domain structure in thin films, in *Ferroelectric thin films: synthesis and basic properties* // NY: Gordon&Breach. – 1996. – Ch. 6. – P. 153-192.
2. Cho Y., Hashimoto S., Odagawa N., Tanaka K., Hiranaga Y. Realization of 10 Tbit/in<sup>2</sup> memory density and subnanosecond domain switching time in ferroelectric data storage // *Appl. Phys. Lett.* – 2005. – Vol. 87. – P. 232907.
3. Шур В.Я., Доменная структура одноосных сегнетоэлектриков и процессы экранирования // Дис. док. физ.-мат. наук, УрГУ, Свердловск, 1990.
4. Shur V.Ya., Correlated nucleation and self-organized kinetics of ferroelectric domains, in *"Nucleation Theory and Applications"* // WILEY-VCH. – 2005. – Ch.6. – P. 178-214.

5. Liu X., Terabe K., Nakamura M., Takekawa S., Kitamura K., Nanoscale chemical etching of near-stoichiometric lithium tantalate // J. Appl. Phys. – 2005. – Vol. 97. – P. 064308.
6. Shur V.Ya., Lobov A.I., Shur A.G., Kurimura S., Nomura Y., Terabe K., Liu X., Kitamura K., Rearrangement of ferroelectric domain structure induced by chemical etching // Appl. Phys. Lett. – 2005. – Vol. 87. – P. 022905.
7. Shur V.Ya., Kuznetsov D.K., Lobov A.I., Nikolaeva E.V., Dolbilov M.A., Orlov A.N., Osipov V.V., Formation of self-similar surface nano-domain structures in lithium niobate under highly nonequilibrium conditions // Ferroelectrics. – 2006. – V. 341. – P. 85-93.
8. Lobov A.I., Shur V.Ya., Kuznetsov D.K., Negashev S.A., Pelegov D.V., Shishkin E.I., Zelenovskiy P.S., Discrete switching by growth of nano-scale domain rays under highly-nonequilibrium conditions in lithium niobate single crystals // Ferroelectrics. – 2008. – Vol. 373. – P. 99-108.
9. Gouadec G., Colomban P., Raman spectroscopy of nanomaterials: how spectra relate to disorder, particle size and mechanical properties // Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials. – 2007. – Vol. 53, N. 1. – P. 1-56.
10. Hammoum R., Fontana M.D., Bourson P., Shur V.Ya., Raman micro-spectroscopy as a probe to investigate PPLN structures // Ferroelectrics. – 2007. – Vol. 352. – P. 106-110.
11. Mouras R., Fontana M.D., Bourson P., Postnikov A.V., Lattice site of Mg ion in  $\text{LiNbO}_3$  crystal determined by Raman spectroscopy // J. Phys. Condens. Matter. – 2000. – Vol. 12. – P. 5053-5059.
12. Postnikov A.V., Caciuc V., Borstel G., Structure optimization and frozen phonons in  $\text{LiNbO}_3$  // J. Phys. Chem. Solids. – 2000. – Vol. 61. – P. 295-299.
13. Kuznetsov D.K., Shur V.Ya., Negashev S.A., Lobov A.I., Pelegov D.V., Shishkin E.I., Zelenovskiy P.S., Platonov V.V., Ivanov M.G., Osipov V.V., Formation of nano-scale domain structures in lithium niobate using high-intensity laser irradiation // Ferroelectrics. – 2008. – Vol. 373. – P. 133-138.
14. Fontana M.D., Hammoum R., Bourson P., Margueron S., Shur V.Ya., Raman probe on PPLN microstructures // Ferroelectrics. – 2008. – Vol. 373. – P. 26-31.
15. Scott J.G., Mailis S., Sones C.L., Eason R., A Raman study of single-crystal congruent lithium niobate following electric-field repoling // Appl. Phys. A. – 2004. – Vol. 79. – P. 691-696.
16. Hammoum R., Fontana M., Bourson P., Shur V.Ya., Raman micro-spectroscopy as a probe to investigate PPLN structures // Ferroelectrics. – 2007. – Vol. 352. – P. 106-110.
17. Шур В.Я., Ахматханов А.Р., Батурин И.С., Небогатилов М.С., Долбилов М.А., Комплексное исследование процессов объемного экранирования в монокристаллах семейства ниобата лития и танталата лития // ФТТ. – 2010. – Т. 52, Вып. 10. – С. 2004-2010.
18. Soler J., Artacho E., Gale J., Garcia A., Junquera J., Ordejon P., Sanchez-Portal D., The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation // J. Phys.: Cond. Matt. – 2002. – Vol. 14. – P. 2745.

19. King-Smith R., Vanderbilt D., Theory of polarization of crystalline solids // Phys. Rev. B. – 1993. – Vol. 47. – P. 1651-1654.
20. Smith R., Welsh F. Temperature dependence of the elastic, piezoelectric, and dielectric constants of lithium tantalate and lithium niobate // J. Appl. Phys. – 1971. – Vol. 42. – P. 2219-2230.

## СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в ведущих рецензируемых научных журналах:

1. Shur V.Ya., Rumyantsev E.L., Shur A.G., Lobov A.I., Kuznetsov D.K., Shishkin E.I., Nikolaeva E.V., Dolbilov M.A., **Zelenovskiy P.S.**, Gallo K., De Micheli M.P., Nanoscale domain effects in ferroelectrics, formation and evolution of self-assembled structures in  $\text{LiNbO}_3$  and  $\text{LiTaO}_3$  // Ferroelectrics – 2007. – V. 354. – P. 145-157.
2. Шур В.Я., Кузнецов Д.К., Лобов А.И., Шишкин Е.И., **Зеленовский П.С.**, Осипов В.В., Иванов М.Г., Орлов А.Н., Платонов В.В., Формирование нанодоменных структур в результате импульсного лазерного облучения ниобата лития // Известия РАН серия физическая – 2008. – Т. 72, Вып. 2. – С.198-200.
3. Kuznetsov D.K., Shur V.Ya., Negashev S.A., Lobov A.I., Pelegov D.V., Shishkin E.I., **Zelenovskiy P.S.**, Platonov V.V., Ivanov M.G., and Osipov V.V., Formation of nano-scale domain structures in lithium niobate using high-intensity laser irradiation // Ferroelectrics – 2008. – V. 373. – P. 133-138.
4. Lobov A.I., Shur V.Ya., Kuznetsov D.K., Negashev S.A., Pelegov D.V., Shishkin E.I., **Zelenovskiy P.S.**, Discrete switching by growth of nano-scale domain rays under highly-nonequilibrium conditions in lithium niobate single crystals // Ferroelectrics. – 2008. – V. 373. – P. 99-108.
5. **Zelenovskiy P.S.**, Fontana M.D., Shur V.Ya., Bourson P., Kuznetsov D.K., Raman visualization of micro- and nanoscale domain structures in lithium niobate // Appl. Phys. A – 2010. – V. 99, № 4. – P. 741-744.
6. Shur V.Ya., Shishkin E.I., Nikolaeva E.V., Nebogatikov M.S., Alikin D.O., **Zelenovskiy P.S.**, Sarmanova M.F., Dolbilov M.A., Study of nanoscale domain structure formation using Raman confocal microscopy // Ferroelectrics – 2010. – V. 398. – P. 91-97.
7. **Zelenovskiy P.S.**, Shur V.Ya., Bourson P., Fontana M.D., Kuznetsov D.K., Mingaliev E.A., Raman study of neutral and charged domain walls in lithium niobate // Ferroelectrics – 2010. – V. 398. – P. 34-41.
8. **Зеленовский П.С.**, Шур В.Я., Кузнецов Д.К., Мингалиев Е.А., Фонтана М.Д., Бурсон П., Визуализация нанодоменов в монокристаллах ниобата лития методом сканирующей лазерной конфокальной микроскопии комбинационного рассеяния // ФТТ – 2011. – Т. 53, Вып.1. – С. 106-109.

Подписано в печать                      Формат 60×84/16  
Печать офсетная. Бумага типографская.  
Заказ              Усл. печ.л.              Тираж  
Уральский государственный университет  
620000, г. Екатеринбург, К-83, Ленина, 51  
Типолаборатория УрГУ